Nitrosilo complexos de rutênio com aminoácidos: Aspectos químicos, eletroquímicos e fotoquímicos.

Denise Santos de Sá[1](PG), Alanjone Azevedo Nascimento[1](IC), Roberto Santana da Silva[2](PQ), Elia Tfouni[3](PQ), Zênis Novais da Rocha[1](PQ)*

e-mail: zenis@ufba.br

1- Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia. 2- Departamento de Física e Química - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP. 3- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP-Departamento de Química.

Palavras Chave: *óxido nítrico, histidina, metionina, nitrosilos de rutênio, fotoquímica*

Introdução

O óxido nítrico (NO) atua em sistemas fisiológicos de diversos modos: destrói células cancerígenas, é vasodilatador e controla a pressão arterial, por exemplo. Mas, em quantidades excessivas, pode ser maléfico à saúde. Complexos de metais de transição com NO coordenado podem ser doadores de NO. A fim de avaliar a labilidade do NO em complexos e aproximar-se de condições biológicas, foram feitas as sínteses dos complexos com aminoácidos, *cis*-[Ru(NO)(his)(X-Y)$_2$](PF_6)$_3$ (X-Y = phen**(A)** ou bpy**(B)**) (his = L-histidina) e cis-[Ru(NO)(met)(X-Y)$_2$](PF_6)$_3$ (X-Y = phen **(C)** ou bpy **(D)**) (met = metionina), que foram estudados por espectroscopia, na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e do infravermelho (IV), eletroquímica e fotoquímica, a partir das quais foi avaliada a capacidade doadora de NO nos complexos.

Resultados e Discussão

Os complexos *cis*-[Ru(NO)(AA)(X-Y)$_2$](PF_6)$_3$ (AA = aminoácidos) foram sintetizados partindo-se da mistura de *cis*-[$RuCl_2$(X-Y)$_2$] com $NaNO_2$ e AA, previamente dissolvidos em etanol/água, e o sólido obtido, após adição do NH_4PF_6, foi misturado com HPF_6 em meio metanólico. Os dados de análise elementar – %experimental (%teórica): N 35,63 (34,78); H 2,72 (2,74); C 9,09 (9,84) **(A.CH_3COCH_3)** e N 30,22 (30,15); H 2,49 (2,44); C 10,08 (10,84) **(B)** – estão consistentes com as formulações propostas. Nos espectros UV-Vis há bandas entre 230 e 290 nm, atribuídas a transições eletrônicas π→π* internas dos ligantes e bandas entre 400 e 450 nm, atribuídas à transferência de carga metal-ligante, dπ(Ru^{II})→π*(NO^+, AA e X-Y)[1]. No espectro IV de **(A)** e **(B)**, há sinais ao redor de: 3650-3100, 1620, 1450 cm^{-1}, relacionados com his coordenada, e para **(C)** e **(D)** há sinais em 3620-3100, 1620, 740 associados à met coordenada. Os sinais em 1939 **(A** e **C)**, 1948 **(B)**, e 1942 **(D)** cm^{-1}, diminuem de intensidade durante irradiação com luz branca. Isto evidencia que tais sinais correspondem ao ν(N-O) (NO^+ coordenado). No voltamograma de pulso diferencial (VPD) existem ondas catódicas em: +333 **(A)**, +346 **(B)**, +407 **(C)** e +388 **(D)** mV vs Ag/AgCl, com ondas anódicas correspondentes. Como a intensidade do sinal ao redor de 1950 cm^{-1} diminui ao se aplicar potencial em +250 mV, seguido do registro dos espectros IV (Figura 1), atribui-se à referida onda o processo $NO^{+/0}$ coordenado.

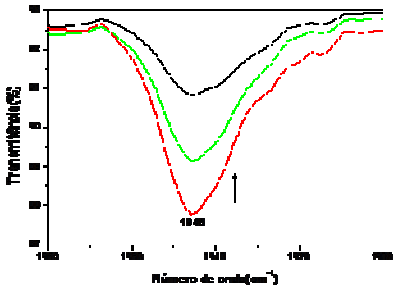

Figura 1. Espectros IV de D após eletrólise a +250 mV vs Ag/AgCl, em MeCN/TFB-TBA.

O perfil VPD para os referidos complexos apresenta ainda uma onda catódica em potencial negativo, a qual aumenta de intensidade com a redução do NO^+ coordenado. Pelos resultados apresentados e por analogia com os complexos *cis*-[Ru(NO)(NO_2)(X-Y)$_2$](PF_6)$_2$, pode-se sugerir que o referido potencial é atribuído a NO^0/NO^- coordenado. Observam-se também sinais catódicos, com anódicos correspondentes, em: +811 e +216 (A); +762 e +234 (B); +755 (C) e +807 e +217 mV (D), centrados no Ru, nos produtos originados de reação química acoplada. A redução dos complexos A-D, processo de um e^-, resulta na conversão {(AA)Ru(NO)}^{6} para {(AA)Ru(NO)}^{7}, a qual libera NO e apresenta reações subseqüentes.

Conclusões

Os resultados indicam a síntese bem sucedida dos nitrosilo complexos com aminoácidos **A-D**. Os complexos **A-D** são doadores de NO por via fotoquímica ou por redução.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPESP

[1]Sauaia, M. G.; Silva, R. S. Transition Metal C*hemistry* **2003,** 254-259, 28.